

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002285086 A

(43) Date of publication of application: 03.10.02

(51) Int. Cl

C09D183/02
C09D 1/00
C09D133/00
C09D171/00
C09D183/04
C09D183/14
H01L 21/312
H01L 21/316

(21) Application number: 2001086895

(22) Date of filing: 26.03.01

(71) Applicant: JSR CORP

(72) Inventor: HAYASHI EIJI
NISHIKAWA MICHINORI
SHIODA ATSUSHI
YAMADA KINJI

(54) COMPOSITION FOR FORMING FILM, METHOD
FOR FORMING FILM AND SILICA FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition capable of forming a silica film having a small water absorption and relative permittivity less than 2.1 to be used for a layer-to-layer insulation film of a semiconductor element.

SOLUTION: The compound for forming the film contains A) a hydrolysis condensate of a silane compound of more than one kind in general formulas 1 to 3, $R_aSi(OR^1)_{4-a} \dots (1)$ (R is H, F or a univalent organic

group, R^1 is a univalent organic group, a is an integer of 1-2), $Si(OR^2)_{4-a} \dots (2)$ (R^2 is a univalent organic group), and $R^{3b}(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)_dSi(OR^5)_{3-c}R^{6c} \dots (3)$ [R^3 to R^6 are each a univalent organic group, b and c are each an integer of 0-2, R^7 is O, a phenylene group or $-(CH_2)_n$ (n is an integer of 1-6), d is 0-1], B). Compound with its boiling point of decomposition temperature of 250-450°C and compatible and dispersible with A and C) Organic solvent. The compound whose B portion is 50-250 wt. parts against A portion of 100 wt. parts (conversion as a complete hydrolysis condensate) is also provided.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-285086

(P2002-285086A)

(43)公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 9 D 183/02
1/00
133/00
171/00
183/04

識別記号

F I
C 0 9 D 183/02
1/00
133/00
171/00
183/04

マーク-(参考)

4 J 0 3 8
5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L. (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-86895(P2001-86895)

(22)出願日 平成13年3月26日 (2001.3.26)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 林 英治
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 西川 通則
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 塩田 淳
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法およびシリカ系膜

(57)【要約】 (修正有)

し50～250重量部である膜形成用組成物。

【課題】 半導体素子の層間絶縁膜として、塗膜の吸水率が小さく、比誘電率2.1以下のシリカ系膜が形成可能な組成物を提供する。

【解決手段】 A) 一般式1～3の1種以上のシラン化合物を加水分解した縮合物、

R_aSi(OR¹)_{4-a} ····· (1)

(RはH、F又は1価の有機基、R¹は1価の有機基、aは1～2の整数)

Si(OR²)₄ ····· (2)

(R²は1価の有機基)

R³ · (R⁴O)_b · Si - (R⁵)_d - Si(OR⁶)_c · · · (3)

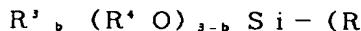
(R³～R⁶は1価の有機基、b、cは0～2の整数、R⁵はO、フェニレン基又は-(CH₂)_n-(nは1～6の整数)、dは0～1)

B) Aに相溶又は分散し、沸点又は分解温度が250～450°Cである化合物および

C) 有機溶剤を含有する膜形成用組成物。またBの使用割合がA 100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を塩基性触媒と水の存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物、*



〔式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $- (CH_2)_n -$ で表される基(ここで、 n は1~6の整数である)、 d は0または1を示す。〕

(B) 前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250~450°Cである化合物および

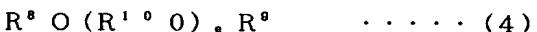
(C) 有機溶剤を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分に対する(B)成分の使用割合が、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、(B)成分50~250重量部であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (B) 成分がポリアルキレンオキシド構造を有する化合物またはアクリル系重合体であることを特徴とする請求項1~2記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 塩基性触媒がアンモニア、アルキルアミン、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~3記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 (C) 成分が下記一般式(4)で表される有機溶剤であることを特徴とする請求項1~4記載の膜形成用組成物。



(R^8 および R^9 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基または CH_2CO- から選ばれる1価の有機基を示し、 R^{10} はアルキレン基を示し、 e は1~2の整数を表す。)

【請求項6】 (C) 成分がエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートの群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5記載の膜形成用組成物。

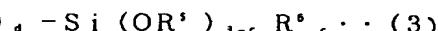
【請求項7】 請求項1~6項いずれかに記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。



(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は1~2の整数を示す。)



(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)



【請求項8】 請求項7記載の膜の形成方法によって得られるシリカ系膜。

10 【請求項9】 塗膜の比誘電率が2.1以下であることを特徴とする請求項8記載のシリカ系膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に關し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の吸水率が小さく、かつ比誘電率2.1以下を示すシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物に関する。

【0002】

20 【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO_2)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。特に半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率でかつ吸水率の小さい層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

30 【0003】 低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物(特開平5-263045、同5-315319)や、ポリアルコキシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布液(特開平11-340219、同11-340220)が提案されているが、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、低吸水率や比誘電率2.1以下の低誘電性などの膜特性のバラツキも大きいため、工業的の生産には不向きであった。

【0004】

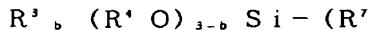
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に關し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の吸水率が小さく、かつ比誘電率2.1以下を示す膜形成用組成物および該組成物から得られるシリカ系膜を提供

することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(A) 下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」ともいう)、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物2」ともいう)および下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物3」ともいう)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を*



〔式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、0~2の数を示し、 R^4 は酸素原子、フェニレン基または $- (CH_2)_n -$ で表される基(ここで、 n は1~6の整数である)、 d は0または1を示す。〕

(B) 前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250~450°Cである化合物および

(C) 有機溶剤を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られるシリカ系膜に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、(A)加水分解縮合物とは、上記化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方である。ここで、(A)成分における加水分解物とは、上記(A)成分を構成する化合物(1)~(3)に含まれる $R^1 O -$ 基、 $R^2 O -$ 基、 $R^3 O -$ 基および $R^4 O -$ 基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A)成分における縮合物は、(A)成分を構成する化合物(1)~(3)の加水分解物のシラノール基が縮合して $Si - O - Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0007】(A)加水分解縮合物

(A)加水分解縮合物は、上記化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を特定塩基性化合物の存在下に、加水分解、縮合して得られる。化合物(1)；上記一般式(1)において、 R および R^1 の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、 R は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐してい

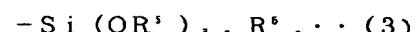
* 塩基性触媒と水の存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物、



(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は1~2の整数を示す。)



(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)



てもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0008】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-ブロボキシシラン、トリ-is o-ブロボキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-ブロボキシシラン、フルオロトリ-is o-ブロボキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0009】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-ブロボキシシラン、メチルトリ-is o-ブロボキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリ-n-ブロボキシシラン、エチルトリ-is o-ブロボキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-ブロボキシシラン、ビニルトリ-is o-ブロボキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-ブロビルトリメトキシシラン、n-ブロビルトリ-n-ブロボキシシラン、n-ブロビルトリ-is o-ブロボキシシラン、n-ブロビルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブロビルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブロビルトリフェノキシシラン、i-ブロビルトリメトキシシラン、i-ブロビルトリエトキシシラン、i-ブロビルトリ-n-ブロボキシシラン、i-ブロビルトリ-is o-ブロボキシシラン、i-ブ

-n-プロビル-ジ-フェノキシシラン、ジ-is o-プロビルジメトキシシラン、ジ-is o-プロビルジエトキシシラン、ジ-is o-プロビル-ジ-n-プロボキシシラン、ジ-is o-プロビル-ジ-is o-プロボキシシラン、ジ-is o-プロビル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロビル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロビル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-is o-ブロビル-ジ-フェノキシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチ
10 ルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-ブロボキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-is o-ブロボキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-is o-ブロボキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-
20 ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-ブロボキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-is o-ブロボキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、
30 ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-エトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブロボキシシラン、ジフェニル-ジ-is o-ブロボキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。
【0011】化合物(1)として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-ブロボキシシラン、メチルトリ-is o-ブロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。
【0012】化合物(2)；上記一般式(2)において、R²で表される1価の有機基としては、先の一般式

(1) と同様な有機基を挙げることができる。一般式
(2) で表される化合物の具体例としては、テトラメト
キシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-ブロ
ボキシシラン、テトラ-*iso*-ブロボキシシラン、テ
トラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシ
ラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラフェ
ノキシシランなどが挙げられる。

エトキシー-1, 2, 2-トリエチルジシラン、、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げができる。

【0016】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0017】さらに、一般式(3)において、R⁷ が-(CH₂)_n-で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシリル)メタン、ビス(トリ-s e c-ブトキシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシリル)メタンなど挙げができる。

10
n-ブトキシリル)メタン、1-(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-s e c-ブトキシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシリル)エタン、1-(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-s e c-ブトキシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-ブトキシメチルシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシリル)ベンゼンなど挙げができる。

【0018】これらのうち、ビス(トリメトキシリル)メタン、ビス(トリエトキシリル)メタン、1,2-ビス(トリメトキシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(トリメトキシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリエトキシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリメトキシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリメトキシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリエトキシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A)成分を構成する化合物(1)～(3)としては、上記化合物(1)、化合物(2)および化合物(3)の1種もしくは2種以上を用いることができる。

【0019】なお、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物1モル当たり20モルを越え150モル以下の水を用いることが好ましく、20モルを越え130モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が20モル以下であると塗膜の耐クラック性が劣る場合があり、150モルを越えると加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。また、上記(A)成分を反応液に添加する際には、一括で(A)成分を添加しても、(A)成分を連続的あるいは断続的に添加しても良い。連続的あるいは断続的に添加する場合は、その添加時間が5分間～12時間であることが好ましく、10分間～6時間が特に好ましい。

【0020】本発明の(A)加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、塩基性触媒を用いることにより、比誘電率のシリカ系膜を得ることができる。本発明で使用することのできる塩基性触媒としては、例えばビリジン、ビロール、ビペラジン、ビロリジン、ビペリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハ

イドロオキサイド、テトラブロビルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ブロビルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシリアルアミン、ベンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジブロビルアミン、N,N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロビルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシリアルアミン、トリメチルイミジン、1-アミノ-3-メチルブタン、ジメチルグリシン、3-アミノ-3-メチルアミンなどのアミン化合物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの無機水酸化化合物を挙げることが出来る。これらの中で、アンモニア、アルキルアミン、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを好ましい例として挙げることが出来、アルキルアミン、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイドが特に好ましい。これらの塩基性触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0021】上記塩基性触媒の使用量は、化合物(1)～(3)中のR¹O-基、R²O-基、R³O-基およびR⁴O-基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～10モル、好ましくは0.00005～5モル、特に好ましくは0.001～1モル、さらに好ましくは0.01～0.5モルである。特定塩基性化合物の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。

【0022】このようにして得られる(A)加水分解縮合物の慣性半径は、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)法による慣性半径で、好ましくは5～50nm、さらに好ましくは8～40nm、特に好ましくは9～20nmである。加水分解縮合物の慣性半径が5～50nmであると、得られるシリカ系膜の比誘電率、機械的強度に特に優れるものとできる。また、このようにして得られる(A)加水分解縮合物は、粒子状の形態をとっていないことにより、基板状への塗布性が優れるという特徴を有している。粒子状の形態をとっていないことは、例えば透過型電子顕微鏡観察(TEM)により確認される。

【0023】なお、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(2)は、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物(1)および化合物(3)もしくはいずれか一方は、化合物(1)～(3)の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。化合物(2)が、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に

特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(3)中のR¹ O-基、R² O-基、R³ O-基およびR⁴ O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。また、(A)成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物(1)および化合物(2)の加水分解縮合物であることが好ましい。

【0024】さらに、(A)加水分解縮合物では、化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、特定塩基性化合物の存在下に加水分解・縮合して、加水分解縮合物とし、好ましくはその慣性半径を5～50nmとなすが、その後、組成物のpHを7以下に調整することが好ましい。pHを調整する方法としては、

①pH調整剤を添加する方法、

②常圧または減圧下で、組成物中より特定塩基性化合物を留去する方法、

③窒素、アルゴンなどのガスをバーリングすることにより、組成物中から特定塩基性化合物を除去する方法、

④イオン交換樹脂により、組成物中から特定塩基性化合物を除く方法、

⑤抽出や洗浄によって特定塩基性化合物を系外に除去する方法、などが挙げられる。これらの方法は、それぞれ、組み合わせて用いてもよい。

【0025】ここで、上記pH調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えは、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シウ酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えは、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ベンタノ酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物などを挙げることができる。これら化合物は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0026】上記pH調整剤による組成物のpHは、7以下、好ましくは1～6に調整される。このように、加水分解縮合物の慣性半径を5～50nmとなしたのち、上記pH調整剤により上記範囲内にpHを調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。pH調整剤の使用量は、組成物のpH

が上記範囲内となる量であり、その使用量は、適宜選択される。

【0027】本発明の加水分解重合体を合成する際に、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種を反応溶剤として使用することが出来る。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロバノール、i-ブロバノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペントノール、i-ペントノール、2-メチルブタノール、sec-ペントノール、t-ペントノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサンノール、2-メチルペントノール、sec-ヘキサンノール、2-エチルブタノール、sec-ヘブタノール、ヘブタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサンノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘブタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘブタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサンノール、メチルシクロヘキサンノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサンノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0028】エチレングリコール、1,2-ブロビレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ベンタジオール-2,4,2-メチルベンタジオール-2,4、ヘキサンジオール-2,5、ヘプタンジオール-2,4,2-エチルヘキサンジオール-1,3、ジエチレングリコール、ジブロビレングリコール、トリエチレングリコール、トリブロビレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブロビルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブロビルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブロビルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ブロビレングリコールモノメチルエーテル、ブロビレングリコールモノエチルエーテル、ブロビレングリコールモノブロビルエーテル、ブロビレングリコールモノブチルエーテル、ジブロビレングリコールモノメチルエーテル、ジブロビレングリコールモノエチルエーテル、ジブロビレングリコールモノブロビルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0029】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチル

エチルケトン、メチル-*n*-ブロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ベンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 4-ベンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘブタンジオン、3, 5-ヘブタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘブタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘブタンジオンなどの β -シケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルビロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルビペリジン、N-ホルミルビロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルビペリジン、N-アセチルビロリジンなどが挙げられる。これらのアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0031】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸-*n*-ブロピル、酢酸-*i*-ブロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*i*-ブチル、酢酸-*s*ec-ブチル、酢酸-*n*-ベンチル、酢酸-*s*ec-ベンチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸-2-エチルブチル、酢酸-2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ブロビレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ブロビレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ブロビレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジブリレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジブリレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、ブロビオン酸エ

チル、ブロビオン酸-*n*-ブチル、ブロビオン酸-*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチル、乳酸-*i*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N, N', N'-テトラエチルスルフアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホロン、N-メチルビロール、N-エチルビロール、N-メチル- Δ 3-ビロリン、N-メチルビペリジン、N-エチルビペリジン、N, N-ジメチルビペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ビペリドン、N-メチル-2-ビペリドン、N-メチル-2-ビロリドン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2(1H)-ビリミジンなどを挙げることができる。本発明の重合体の合成時の反応温度としては、通常、0~100°C、好ましくは15~90°Cである。

【0032】(B) 成分

本発明において前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250~450°Cである化合物としては①ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、②(メタ)アクリレート系重合体、③ビニルアミド系重合体、④芳香族ビニル系重合体、⑤デンドリマー、⑥親油性化合物と分散剤、⑦超微粒子、⑧糖鎖構造を有する化合物などを挙げることができる。本発明において、沸点および分解温度とは1気圧下での温度を示す。

①ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物

ここで、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ブロビレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。(D)成分としては、ポリオキシエチ

レンボリオキシプロビレンブロックコポリマーなどのボリオキシアルキレンブロックコポリマーが好ましい。ボリオキシチレンボリオキシプロビレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

-(A)n-(B)m-
-(A)n-(B)m-(A)l-

(式中、Aは-CH₂CH₂O-で表される基を、Bは-CH₂CH(C₂H₅)O-で表される基を示し、nは1~90、mは10~99、lは0~90の数を示す)

【0033】②(メタ)アクリレート系重合体

本発明においてアクリル系重合体を構成するアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルなどを挙げることができる。アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブロビル、アクリル酸イソブロビル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ヘキシルなどの炭素数1~6のアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロビル、メタクリル酸イソブロビル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンチル、メタクリル酸ヘキシルなどの炭素数1~6のアルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸エトキシエチルなどを挙げることができる。これらの中でも、メタクリル酸アルキルエステルを使用することが好ましく、特にメタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチルなどを使用することが好ましい。

【0034】本発明において、アクリル系重合体は上記モノマーにアルコキシシリル基を有するモノマーを共重合してなることが好ましい。アルコキシシリル基を有するモノマーとしては、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)ブロビル、メタクリル酸3-(トリエトキシシリル)ブロビル、メタクリル酸3-[トリ(メトキシエトキシ)シリル]ブロビル、メタクリル酸3-(メチルジメトキシシリル)ブロビル、メタクリル酸3-(メチルジエトキシシリル)ブロビルなどを挙げができる。アルコキシシリル基を有するモノマーはアクリル系重合体を構成する全モノマーに通常、0.5~10モル%、好ましくは1~7モル%の割合で含まれる。本発明においてアクリル系重合体は、上記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびアルコキシシリル基を有するモノマー以外のラジカル重合性モノマーを40モ

ル%以下共重合していくてもよい。ラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなどの不飽和ケトン、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族化合物などを挙げができる。本発明において、アクリル系重合体のポリスチレン換算数平均分子量は1000~100000、好ましくは1000~20,000である。

③ビニルアミド系重合体

ビニルアミド重合体としては、ポリ(N-ビニルアセトアミド)、ポリ(N-ビニルビロリドン)、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)などが挙げられる。

④芳香族ビニル系重合体

芳香族ビニル系重合体としては、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどが挙げられる。

⑤デンドリマー

デンドリマーとしては、ベンジルエーテル系、フェニルアセチレン、ポリアミン系、ポリアミド系が挙げられるが、熱分解性の観点からポリアミン系が好ましい。

【0035】⑥親油性化合物と分散剤

親油性化合物と分散剤は、親油化合物のみでは(A)成分と広い組成範囲で相溶しないが、分散剤と共にすることによって、(A)成分と広い組成範囲で相溶するものである。親油性化合物としては、ポリカルボン酸エステル、例えばジデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジドデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリドデシルトリメリテート、テトラブチルビロメリテート、テトラヘキシルトリメリテート、テトラオクチルビロメリテート、ビス(2-エチルヘキシル)ドデカンジオエート、ビスデシルドデカンジオエートなどを挙げることができる。これらの親油性化合物を相溶させる分散剤としては、オクタノール、ラウリルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコールなどの高級アルコールを挙げができる。分散剤としての高級アルコールの使用量は親油性化合物に対し0.1~10倍量(重量)の範囲で使用できる。

⑦超微粒子

超微粒子は、粒径100nm以下の重合体粒子であって、通常の乳化重合で、乳化剤の種類、乳化剤濃度、攪拌速度などで粒径を制御されたものであって、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリレート化合物の単量体から、粒径制御のために架橋性単量体を使用して調製されるものである。

⑧糖鎖構造を有する化合物

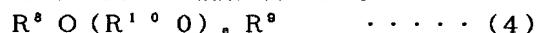
糖鎖構造を有する化合物としてはシクロデキストリン、

ショ糖エステル、オリゴ糖、グルコース、フルクトース、マンニット、デンプン糖、D-ソルビット、デキストラン、ザンサンガム、カードラン、ブルラン、シクロアミロース、異性化糖、マルチトール、酢酸セルロース、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、キチン、キトサンなどを挙げることができる。

【0036】本発明において、(B)成分としては①アルキレンオキサイド構造を有する化合物または②アクリレート系重合体を使用することが好ましく、特に①アルキレンオキサイド構造を有する化合物を使用することが好ましい。(B)成分の使用量は、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して通常50~250重量部、好ましくは50~200重量部、特に好ましくは50~150重量部である。(B)成分の使用割合が50重量部未満であると、比誘電率2.1以下の塗膜が得られない場合があり、250重量部を越えると塗膜の塗布性が悪化する。

【0037】(C)有機溶剤

本発明に使用する溶剤としては、先の(A)成分の重合に使用する有機溶剤を挙げることができ、下記一般式(4)で表される溶剤が好ましい。



(R⁸およびR⁹は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはCH₂CO-から選ばれる1価の有機基を示し、R¹⁰はアルキレン基を示し、eは1~2の整数を表す。)

【0038】かかる有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロビルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロビルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル、プロビレングリコールモノブチルエーテル、プロビレングリコールジメチルエーテル、プロビレングリコールジエチルエーテル、プロビレングリコールジブチルエーテル、プロビレングリコールジブチルエーテル、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロビレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロビレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロビレングリコールモノブチルエーテルアセテート、

ート、ジプロビレングリコールモノメチルエーテル、ジプロビレングリコールモノエチルエーテル、ジプロビレングリコールモノブチルエーテル、ジプロビレングリコールジメチルエーテル、ジプロビレングリコールジエチルエーテル、ジプロビレングリコールジブチルエーテル、ジプロビレングリコールモノアルキルエーテル、プロビレングリコールモノアルキルエーテルアセテートが特に好ましい。これら溶剤1は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0039】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例え

ば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは10~20nm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。

【0040】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げができる。

【0041】フッ素系界面活性剤としては、例えば1,1,2,2-テトラフロロオクチル(1,1,2,2-テトラフロロプロビル)エーテル、1,1,2,2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタプロビレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサブロビレングリコールジ(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、バーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、

1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロデカン、N-[3-(バーフルオロオクタンスルホニアミド)プロビル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、バーフルオロアルキルスルホンアミドプロビルトリメチルアンモニウム塩、バーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-バーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノバーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15(株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることができる。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)に対して通常0.0001~10重量部である。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0042】シランカップリング剤としては、例えば3-グリシジロキシプロビルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロビルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロビルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、2-アミノプロビルトリメトキシシラン、2-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロビルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロビルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-トリエトキシ

リルプロビルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシシリルプロビルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロビルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0043】ラジカル発生剤としては、例えばイソブチリルバーオキサイド、 α 、 α' ビス(ネオデカノイルバーオキシ)ジイソブチルベンゼン、クミルバーオキシネオデカノエート、ジ-nプロビルバーオキシジカーボネート、ジイソブチルバーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルバーオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルバーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルバーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルバーオキシ)ジカーボネート、t-ヘキシルバーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルバーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルバーオキシ)ジカーボネート、t-ブチルバーオキシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルバーオキサイド、t-ヘキシルバーオキシビラート、t-ブチルバーオキシビラート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルバーオキサイド、オクタノイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ステアロイルバーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニックバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルバーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、m-トルオイルアンドベンゾイルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシソブチレート、ジ-t-ブチルバーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルバーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-

ブチルバーオキシシクロヘキシル) プロパン、1, 1-ビス (t-ブチルバーオキシ) シクロデカン、t-ヘキシルバーオキシソプロビルモノカーボネート、t-ブチルバーオキシマレイン酸、t-ブチルバーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサンエート、t-ブチルバーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルバーオキシ) ヘキサン、t-ブチルバーオキシソプロビルモノカーボネート、t-ブチルバーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルバーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルバーオキシ) ヘキサン、t-ブチルバーオキシアセテート、2, 2-ビス (t-ブチルバーオキシ) ブタン、t-ブチルバーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルバーオキシ) バレレート、ジ-t-ブチルバーオキシソフタレート、 α 、 α' ビス (t-ブチルバーオキシ) ジイソプロビルベンゼン、ジクミルバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルバーオキシ) ヘキサン、t-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、p-メンタンヒドロバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルバーオキシ) ヘキシン-3、ジイソプロビルベンゼンヒドロバーオキサイド、t-ブチルトリメチルシリルバーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロバーオキサイド、クメンヒドロバーオキサイド、t-ヘキシルヒドロバーオキサイド、t-ブチルヒドロバーオキサイド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、重合体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0044】トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) ベンゼン、1, 3-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) ベンゼン、1, 4-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) ベンゼン、ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル) エーテル、ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル) メタン、ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル) スルホン、ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル) スルフィド、2, 2-ビス [4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ) フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ) フェニル] ブロバン、1, 3, 5-トリス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) ベンゼン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス [4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス [3-メチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビ-

10 10
20 20
30 30
40 40
50 50

ス (3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス [3-フェニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス [3-プロペニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス [3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス [3, 5-ジフルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス [3-トリフルオロメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレンなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0045】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および有機溶剤による希釈によって行われる。本発明の組成物を、シリコンウェハ、SiO₂ウェハ、SiNウェハなどの基材に塗布する際には、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.02~2.5 μm程度、2回塗りでは厚さ0.04~5.0 μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600°C程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。このようにして得られる本発明のシリカ系膜は、膜密度が、通常、0.35~1.2 g/cm³、好ましくは0.4~1.1 g/cm³、さらに好ましくは0.5~1.0 g/cm³である。膜密度が0.35 g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2 g/cm³を超えると低比誘電率が得られない。また、本発明のシリカ系膜は、BJH法による細孔分布測定において、10 nm以上の空孔が認められず、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。さらに、本発明のシリカ系膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、例えば、塗膜を127°C、2.5 a

t m、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物に用いられる化合物(1)のテトラアルコキシラン類の量により、調整することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、2.1~1.2、好ましくは2.1~1.5、さらに好ましくは2.1~1.6である。

【0046】このようにして得られる層間絶縁膜は、塗膜の吸湿率が小さく、かつ比誘電率2.1以下を示すとから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッキングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。*

装置：東ソー(株)製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 5000/3000

ピスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器

モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10 mMのLiBrを含むメタノール

キャリア送液速度：1 ml/min

カラム温度：40°C

【0049】比誘電率

8インチシリコンウェハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに50 mTorrの減圧下420°Cの縦型ファーネスで1時間基板を焼成した。得られた膜に、蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100 kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

【0050】塗膜吸湿率

8インチシリコンウェハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに50 mTorrの減圧下420°Cの縦型ファーネスで1時間基板を焼成した。得られた基板を127°C、2.5 atm、100%RHの環境に1時間放置した後、ホットプレート上100°Cで5分間基板を焼成した。この基板に関して、吸湿性をTDS装置(電子科学製、EMD-WA100S型)を用いて評価した。評価条件は、以下通りである。すなわち、1°C/sec.の昇温速度で室温から600°Cまで加熱してTDSスペクトルを測定し、水のフラグメント(M/Z=18)の室温から400°Cまでの面積を膜厚500 nm換算で求める。その際、8インチシリコンウェハ上に形成したCVD法Si

*【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0048】慣性半径

10 下記条件によるゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(屈折率、粘度、光散乱測定)法により測定した。試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固体分濃度が0.25%となるように、10 mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)用試料溶液とした。

装置：東ソー(株)製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 5000/3000

ピスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器

モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10 mMのLiBrを含むメタノール

キャリア送液速度：1 ml/min

カラム温度：40°C

O2 膜の水のフラグメント(M/Z=18)の面積を同様にして求め、両者の面積比(組成物/CVD法SiO2)で吸湿性を評価した。

O：塗膜の吸湿性がCVD法SiO2膜以下。

X：塗膜の吸湿性がCVD法SiO2膜超える。

【0051】合成例1

30 石英製セバラブルフラスコに、蒸留エタノール470.9 g、イオン交換水226.5 gと25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液17.2 gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン44.9 gとテトラエトキシシラン68.6 gの混合物を添加した。溶液を55°Cに保ったまま、2時間反応を行った。この溶液に20%硝酸水溶液50 gを添加し、十分攪拌した後、室温まで冷却した。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル400 gを加え、その後、50°Cのエバボレーターを用いて溶液を10% (完全加水分解縮合物換算)となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10 gを添加し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、20.9 nmであった。

【0052】合成例2

40 石英製セバラブルフラスコに、蒸留エタノール470.9 g、イオン交換水226.5 gと25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液17.2 gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン44.9 gとテトラエトキシシラン68.6 gの混合物を2時間

かけて添加した。溶液を59°Cに保ったまま、5時間反応を行った。この溶液に20%硝酸水溶液50gを添加し、十分攪拌した後、室温まで冷却した。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル400gを加え、その後、50°Cのエバボレーターを用いて溶液を10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10gを添加し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、17.9nmであった。

【0053】合成例3

石英製セバラブルフラスコに、蒸留エタノール470.9g、イオン交換水233.3gと25%水酸化カリウム水溶液10.4gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン44.9gとテトラエトキシシラン68.6gの混合物を添加した。溶液を52°Cに保ったまま、2時間反応を行った。この溶液に20%硝酸水溶液50gを添加し、十分攪拌した後、室温まで冷却した。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル400gを加え、その後、50°Cのエバボレーターを用いて溶液を10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10gを添加し、反応液③を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、24.6nmであった。

【0054】合成例4

石英製セバラブルフラスコに、蒸留エタノール470.9g、イオン交換水226.5gと25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液17.2gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン44.9gとテトラエトキシシラン68.6gの混合物を添加した。溶液を55°Cに保ったまま、2時間反応を行った。この溶液に20%硝酸水溶液50gを添加し、十分攪拌した後、室温まで冷却した。この溶液にプロピレングリ

コールモノエチルエーテル400gを加え、その後、50°Cのエバボレーターを用いて溶液を10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレングリコールモノエチルエーテル溶液10gを添加し、反応液④を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、19.9nmであった。

【0055】比較合成例1

石英製セバラブルフラスコに、メチルトリメトキシシラン154.24g、テトラメトキシシラン288.83gと蒸留プロピレングリコールモノエチルエーテル250gを溶解し、マレイン酸10gを溶解したイオン交換水297gを1時間かけて溶液に滴下した。この溶液を50°Cで3時間反応し、溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル400gを加えた。この溶液を50°Cのエバボレーターを用いて溶液を20%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10gを添加し、反応液⑤を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、0.2nmであった。

【0056】実施例1

合成例1で得られた反応液①中の(A)成分100重量部に対して、重量平均分子量2,000のポリエチレングリコールを120重量部添加した。この溶液を0.2μm孔径のテフロン（登録商標）製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウェハ上に塗布した。塗膜の比誘電率は2.01と非常に低い値であり、塗膜はCVD法SiO₂膜以下の低い吸湿率を示した。

【0057】実施例2～8

表1に示す組成で膜形成用組成物を作製し、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

【0058】

【表1】

実施例	(A) 成分	(B) 成分 [(A) 成分 100 重量部 に対する添加量]	比誘電率	吸湿率
1	反応液①	重量平均分子量 2,000 のポリエチレン グリコール 120 重量部	2.01	○
2	反応液①	重量平均分子量 2,000 のポリエチレン グリコール 150 重量部	1.80	○
3	反応液②	PE-61* 55 重量部	2.19	○
4	反応液②	PE-61* 120 重量部	1.93	○
5	反応液②	PE-61* 150 重量部	1.73	○
6	反応液③	重量平均分子量 1,500 のポリメタクリル酸 イソブチル 100 重量部	1.82	○
7	反応液③	PE-61* 150 重量部	1.69	○
8	反応液④	重量平均分子量 1,500 のポリメタクリル酸 ベキシル 100 重量部	2.02	○

*PE-61: ポリエチレンオキシドブロック-ポリブ
ロピレンオキシドブロック-ポリエチレンオキシドブ
ロック共重合体(三洋化成社製ニューポールPE-61)
【0059】比較例1

合成例4で得られた反応液④のみを使用したこと以外は
実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。

【0060】比較例2

比較合成例1で得られた反応液⑤中の(A)成分100
重量部に対して、重量平均分子量2,000のポリエチ
レングリコールを120重量部添加したこと以外は実施
例1と同様にして塗膜の評価を行った。

【0061】参考例1

合成例4で得られた反応液④中の(A)成分100重量
部に対して、重量平均分子量2,000のポリエチレン
グリコールを40重量部添加したこと以外は実施例1と
同様にして塗膜の評価を行った。塗膜の比誘電率は2.
18と低い値であったが、目的の比誘電率2.1以下の*

*塗膜は得られなかった。

【0062】参考例2

合成例4で得られた反応液④中の(A)成分100重量
部に対して、重量平均分子量2,000のポリエチレン
グリコールを300重量部添加したこと以外は実施例1
と同様にして塗膜の評価を行ったが、塗膜塗布時に多
数のストリエーションが発生し、塗布性に劣るものであ
った。

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、(A)アルコキシシラ
ンを塩基性触媒と水の存在下加水分解および縮合物もし
くはその一方、(B)前記(A)成分に相溶または分散
し、沸点または分解温度が250~450°Cである化合
物、(C)有機溶剤を含有する組成物を使用すること
で、塗膜の吸湿率が小さく、2.1以下の比誘電率を示
す膜形成用組成物(層間絶縁膜用材料)を提供するこ
とが可能である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.?

C 09 D 183/14

H 01 L 21/312

21/316

識別記号

F I

マーク (参考)

C 09 D 183/14

H 01 L 21/312

C

21/316

G

(72)発明者 山田 欣司
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J038 AA011 CG142 CH032 CH042
CH132 CJ182 DF012 DL021
DL031 HA176 HA306 HA441
JB01 KA04 MA09 NA21 PA19
PB09 PC01 PC02
5F058 AA04 AA10 AC03 AF04 AG01
AH02 BA07 BA20 BC05 BF46
BH01 BJ02